

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09235348 A**

(43) Date of publication of application: **09.09.97**

(51) Int. Cl

**C08G 59/14**  
**C08G 18/58**  
**C08G 59/40**  
**C09D 11/02**  
**C09D 11/02**  
**C09D 11/02**  
**C09D135/00**  
**C09D163/10**  
**H05K 3/28**

(21) Application number: **08041116**

(22) Date of filing: **28.02.96**

(71) Applicant: **GOOU KAGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor: **HASHIMOTO SOICHI**  
**YOSHIOKA KOUICHI**  
**ODA TOSHIKAZU**

(54) **EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION  
AND PHOTOSOLDER RESIST INK AND PRINTED  
WIRING BOARD AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin excellent in long-term preservability, good in the finger touch dryability of the coating film thereof after precured, and useful for photosolder resist ink excellent in resolution and sensitivity, by chain extension of a novolak-type epoxy resin with a specific compound.

SOLUTION: This epoxy resin is obtained by chain extension of (A) a novolak-type epoxy resin such as of phenol novolak type, cresol novolak type or bisphenol A novolak type by using (B) a compound bearing two or more isocyanate groups in the molecule such as tolylene diisocyanate, (hydrogenated) xylylene diisocyanate or

isophorone diisocyanate; for example, by reaction of the component A with 0.1-10wt.%, based on the component A, of the component B in the presence or absence of a catalyst such as an organotin compound or tertiary amine at 20-120°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235348

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/14	NHB		C 0 8 G 59/14	NHB
18/58	NEK		18/58	NEK
59/40	NKE		59/40	NKE
C 0 9 D 11/02	PTU		C 0 9 D 11/02	PTU
	PTV			PTV

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-41116

(22)出願日 平成8年(1996)2月28日

(71)出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(72)発明者 橋本 壯一

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 由岡 公一

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 小田 俊和

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 西川 恵清 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びフォトソルダーレジストインク並びにプリント配線板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを得る。

【解決手段】 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にてノボラック型エポキシ樹脂を鎖延長する。フォトソルダーレジストインク中のカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と、微細なレベルで非相溶性を呈し、フォトソルダーレジストインクのプリキュア条件下においては紫外線硬化性樹脂成分と反応するのが困難な程度に、紫外線硬化性樹脂成分と明確な相分離状態にすることができる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にてノボラック型エポキシ樹脂を鎖延長して成ることを特徴とするエポキシ樹脂。

**【請求項2】** ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂またはビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂。

**【請求項3】** A. 請求項1又は2に記載の鎖延長したエポキシ樹脂、

B. (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体40～100モル%と(b)これと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0～60モル%とからなる重合体に、該重合体の1エポキシ当量当たり0.7～1.2化学当量のカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂、を含んで成ることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

**【請求項4】** 請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物に、

C. 光重合開始剤及び

D. 希釈剤を配合して成ることを特徴とするフォトソルダーレジストインク。

**【請求項5】** B. 紫外線硬化性樹脂における(a)エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体がグリシジル(メタ)アクリレートを含むものであることを特徴とする請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物又は請求項4に記載のフォトソルダーレジストインク。

**【請求項6】** 請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し硬化させてソルダーレジストを形成して成ることを特徴とするプリント配線板。

**【請求項7】** 請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリキュアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジストを形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、鎖延長されたエポキシ樹脂、及びフォトソルダーレジストインクやカラーフィルターの保護膜や画素子に用いるエポキシ樹脂組成物、並びにこのエポキシ樹脂を用いた紫外線硬化性及び熱硬化性を有する希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインク、及びこのフォトソルダーレジストインクで形成されるソルダーレジストを有するプリント配線板、並びに上記のフォトソルダーレジストインク

を用いたプリント配線板の製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 近年、民生用及び産業用の各種プリント配線板の製造におけるソルダーレジストパターンの形成法として、プリント配線板の高配線密度化に対応するため、スクリーン印刷法に替わって、解像性及び寸法精度等に優れたドライフィルムや液状のフォトレジストインクを用いる方法が大きな位置を占めてきている。

**【0003】** 上記のフォトレジストインクの中で液状のフォトソルダーレジストインク（一般に液状フォトソルダーレジストインクと称される）としては、特公昭56-40329号公報に、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させると共に多塩基酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂を必須成分とする組成物が示されている。また、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシアクリレートに多塩基酸無水物を付加してなる希アルカリ溶液に可溶な紫外線硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなる熱硬化性成分を含有する希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクが開示されている。

**【0004】** これらの紫外線硬化性樹脂とエポキシ化合物とを配合したレジストインクは、紫外線による硬化後に加熱硬化させることにより、最終的に良好な物性のソルダーレジストが得られるため、特に産業用及び民生用でも高品位を要求されるプリント配線板の製造に使用されている。このレジストインクの場合、用いられる紫外線硬化性樹脂には上記の如く多塩基酸無水物によりソルダーレジストインクを希アルカリ溶液で現像可能とするに十分な量のカルボキシル基が導入されているが、このインク中に同時に配合される熱硬化性エポキシ化合物は、加熱によりエポキシ基が重合し、またソルダーレジスト中の紫外線硬化性樹脂等からくるカルボキシル基を封鎖し、併せてソルダーレジストの架橋密度を向上させることで最終的に形成されるソルダーレジストを熱的、化学的に安定させ、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐電蝕性及び耐金めつき性等を向上させる効果を有する。

**【0005】** 上記レジストインクを使用してプリント配線板製造用基板上にソルダーレジストパターンを形成するためには、通常、以下の方法が採られる。例えば、予め導体パターンの形成されたプリント配線板製造用基板上等にレジストインクを浸漬法、スプレー、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター又はスクリーン印刷等により塗布した後、希釈剤たる有機溶剤を揮散させるために例えば60～120℃でプリキュアを行なう。次にパターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接又は間接的に当てがい、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射した後、現像により露光硬化された乾燥塗膜のパ

ターンを形成し、さらに例えば120～180℃で30分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることでレジストの被膜強度、硬度及び耐薬品性等を向上させるのである。

【0006】この方法において、プリキュアは、塗布されたレジストインク層を非粘着性のものにすると共にネガマスクの脱着を可能とし、さらにはその汚損防止等を図るために有用な工程である。しかし、上記レジストインク中にエポキシ化合物を配合した場合、それと紫外線硬化性樹脂中に存在するカルボキシル基等の反応による熱硬化がプリキュア条件下においても起こるため、現像工程での現像不良及び解像性不良等を生じ易い。特にエポキシ化合物として汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物を用いた場合はこの傾向が著しく、許容されるプリキュア条件は温度及び時間共に穏やかな範囲であり、通例80℃で20分以下、特別な場合でも80℃で30分程度以下であった（以下、許容されるプリキュア条件の幅を「プリキュア許容幅」と称する）。

【0007】この現象が生じるのは、上記レジストインクにおいては紫外線硬化性樹脂と溶剤可溶性エポキシ樹脂の相溶性が良く、両者が乾燥塗膜形成過程及び形成された乾燥塗膜中において均質な混合状態にあることから、カルボキシル基とエポキシ基との反応が容易に起こることによるものと推定される。また、このような混合状態の均質性から、溶剤可溶性エポキシ樹脂の配合量を多くすると紫外線硬化性を有する成分が希釈され、その結果として感度不良を生じる傾向にある。さらに、上記のように緩やかなプリキュア条件を採る場合、希釈溶剤が乾燥塗膜中に残存し易く、そのためにパターンマスクの汚損を生じたり、乾燥塗膜表面からのパターンマスクの剥離が困難となったりするおそれがある。これは、プリキュア後のレジストインク層の非粘着性は、上記レジストインクの乾燥性及び乾燥後に基板上に残存するレジストインク成分、即ち、紫外線硬化性樹脂及びエポキシ化合物等の混合体からなる塗膜の指触乾燥性（指で塗膜にふれたときの表面粘着性）に依存するからである。

【0008】また、実際のプリント配線板の製造においては、作業上の必要から、液状フォトソルダーレジストインクを塗布しプリキュアした状態でプリント配線板製造用基板を一時保存しておき、翌日或は数日後に露光工程にかける場合もあるが、上記レジストインクによる場合は、室温においてもある程度エポキシ化合物による硬化が進行するため、長時間の保存により現像不良及び解像性低下が起こり易い。

【0009】上記問題を解決するものとしては、特開平1-141904号、特開平3-250012号及び特開平4-217252号の各公報に、ビスフェノールA型エポシアクリレートに酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂、ノボラック型エポシアクリレートに酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂等にエポキシ化

合物としてトリグリシジルイソシアヌレート等の希釈剤に難溶な微粉状のものを配合した希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクが開示されている。

【0010】このレジストインクにおいて、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物はプリキュア時には被膜中に固体として不均一に存在しており、紫外線硬化性樹脂との間で絡みが少なく、該樹脂中に存在するカルボキシル基との接触が小さいため硬化反応が進みにくい。加えて、プリキュア後においては被膜中の紫外線硬化性成分が不均一に存在するエポキシ化合物の微粒子以外の部分に高濃度に保たれるため、紫外線露光時の感度の低下の問題も少ない。一方、ポストバーク（最終的な熱硬化）時に該エポキシ化合物の融点以上の温度にすればソルダーレジストの被膜強度、硬度及び耐薬品性等の向上が可能になるという利点を有する。

【0011】上記利点から、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物が用いられるが、この場合、プリキュア後の塗膜の熱硬化性は微粉状エポキシ化合物の粒子径によって支配される。たとえ加熱によって微粉状エポキシ化合物が溶融したとしても、乾燥塗膜中で紫外線硬化性樹脂等と完全に均一な状態となることは困難であり、エポキシ化合物と紫外線硬化性樹脂等との境界面が明確であることが避けられない等の問題がある。そこで、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物の粒子径をできるだけ小さくすべく各種方法が採られているが、これら物理的粉砕で得られる微粉末の粒子径には限界がある。

【0012】例えば特開平6-95384号公報には、紫外線硬化性樹脂と、常温固体の希釈剤難溶性エポキシ化合物としてトリグリシジルイソシアヌレートを用いたものが開示されている。ここでは、露光時の感度向上及びポストバーク時により速やかに熱硬化反応を進行させてレジスト被膜の耐性及び信頼性の向上を図るために特定の分散方法を採用すると共に希釈剤難溶性のエポキシ化合物を著しく細かくすることが必要であり、その実施例においてはトリグリシジルイソシアヌレートをロールミル等で粉砕するだけでは効果が不十分であると指摘されている。したがって、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を使用する限りにおいては、プリキュア許容幅は確保できても耐熱性及び耐電蝕性等のレジストの被膜物性向上には一定の限界があった。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを得ることができるエポキシ樹脂を提供することにある。また、本発明の他の課題は、使用時においては、プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有

し、さらに基板との密着性に優れると共に、優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を有するソルダーレジストを形成することができる希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクを提供することにある。

【0014】さらに、本発明の他の課題は、上記フォトソルダーレジストインクを用いて製造される優れた物性を有するプリント配線板、つまりソルダーレジストと基板との密着性に優れ、また優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を有するプリント配線板及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載のエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にてノボラック型エポキシ樹脂を鎖延長して成ることを特徴とするものである。上記ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂またはビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂を用いることができる。

【0016】また本発明の請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物は、

A. 請求項1又は2に記載の鎖延長したエポキシ樹脂、  
B. (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体40～100モル%と(b)これと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0～60モル%とからなる重合体に、該重合体の1エポキシ当量当たり0.7～1.2化学当量のカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂を含んで成ることを特徴とするものである。

【0017】また本発明の請求項4に記載のフォトソルダーレジストインクは、請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物に、

C. 光重合開始剤及び  
D. 希釈剤

を配合して成ることを特徴とするものである。

【0018】上記B. 紫外線硬化性樹脂における(a)エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレートを含むものを用いることができる。本発明の請求項6に記載のプリント配線板は、請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクを硬化させてプリント配線板製造用基板1の表面にソルダーレジスト6を形成して成ることを特徴とするものである。

【0019】また本発明の請求項7に記載のプリント配線板の製造方法は、請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板1の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリ

キュアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジスト6を形成することを特徴とするものである。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

< A. 鎖延長したエポキシ樹脂について > 本発明の鎖延長したエポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂を、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にて鎖延長したものである。1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられ、これらの内から少なくとも1種以上を選択して使用することができる。特に、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が好ましい。

【0021】さらに、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの内から少なくとも1種以上を選択して使用することができる。上記のノボラック型エポキシ樹脂は、得られる鎖延長したエポキシ樹脂A.のエポキシ当量が低くかつ大きな分子量が得られるため、ポストベーク時に十分な硬化が可能であり好適である。

【0022】本発明の鎖延長したエポキシ樹脂は、上記の1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を上記のノボラック型エポキシ樹脂に反応させて鎖延長することにより得られる。具体的には、例えばノボラック型エポキシ樹脂に対して上記1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物0.1～15重量%、好ましくは0.2～10重量%を、常法により、触媒として例えばジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物若しくはベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類等を加えてまたは加えずに20～120℃の反応温度で反応させることによって得られる。

【0023】ここで、上記イソシアネート化合物が0.1重量%以下の場合には鎖延長の効果が得られず、15重量%以上の場合には分子量が大きくなり過ぎたりイソシアネート基の残存等によりインクの保存安定性が低下したりして好ましくない。なお、これらの反応については、

上記ノボラック型エポキシ樹脂中の官能基であって、イソシアネート基と反応可能なもの、例えば水酸基等に対してイソシアネート化合物を反応させて生成物を得たものと推定できる。上記原料ノボラック型エポキシ樹脂に含有される水酸基としては、例えばそのエポキシ基から誘導される副生のグリコール基、または二級水酸基等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、イソシアネート基と反応する基を有していれば、鎖延長したエポキシ樹脂の原料として使用可能である。なお、一般的にいえば、工業用グレードのノボラック型エポキシ樹脂は上記の副生グリコール基若しくは二級水酸基等の基を有している。

【0024】また、これらの反応は、ノボラック型エポキシ樹脂の水酸基等の官能基に対して、好ましくはイソシアネート基 0.05～1.5 化学当量、さらに好ましくは 1.0 化学当量以下となる比でおこなわせる。イソシアネート基が過剰の場合には反応後、溶剤等の水酸基含有化合物にて未反応イソシアネート基を消費することが好ましい。

【0025】上記のようにイソシアネート化合物で架橋、鎖延長したエポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂とイソシアネート化合物の比率によりその重量平均分子量を自由に調整でき、これらの条件を選定することにより、常温で粘着性のない固体とすることができる。また、この場合、ノボラック型エポキシ樹脂は少なくとも 1 種を選択して使用すればよく、イソシアネート化合物についても少なくとも 1 種を選択して使用すればよい。

【0026】本発明のレジストインクにおいては、上述の鎖延長したエポキシ樹脂を成分 A. として用いることにより、プリキュア後の指触乾燥性等の優れた皮膜特性が得られると共に良好なプリキュア許容幅が得られる効果を有する。鎖延長したエポキシ樹脂 A. は、通常の場合、あらかじめ一部架橋構造を有しているが、ポストバーク工程において、さらにエポキシ基が重合し、あるいはエポキシ基がレジストインク（紫外線硬化性樹脂）成分中のカルボキシル基を封鎖することにより、ソルダーレジストの架橋密度を高くして最終的に形成されるソルダーレジストを熱的、化学的に安定にし、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐電蝕性及び耐金めっき性等を向上させる効果を有する。

【0027】ところで、従来においては、前述のように、レジストインク中に従来のエポキシ化合物を配合した場合に、それと紫外線硬化性樹脂中に存在するカルボキシル基との反応による熱硬化がプリキュア条件下においても起こるため、現像工程での現像不良及び解像性不良等を生じ易く、特に紫外線硬化性樹脂及び希釈剤等と相溶性の良い希釈剤可溶性エポキシ化合物を使用した場合にこの問題は大きいとされており、希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を使用するのもこれを回避するため

であった。

【0028】しかしながら、本発明のレジストインクにおいて熱硬化性成分として配合される鎖延長したエポキシ樹脂 A. は、インク中で紫外線硬化性樹脂及び希釈剤等と相溶し、また乾燥塗膜中ではカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と相溶性良好であるにもかかわらず、プリキュア条件下においての熱硬化による現像性及び解像性不良の問題が生じず、逆に良好な現像性、解像性及びプリキュア許容幅を示す。この詳細な理由は明らかではないが、上記レジストインクの乾燥塗膜中では、カルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と鎖延長したエポキシ樹脂 A. は見かけ上は相溶性良好またはわずかに濁りを生じる程度の相溶可能な状態であるが、微細なレベルでは非相溶性を呈し、プリキュア条件下においては相互に反応するのが困難な程度に、各成分が明確な相分離状態にあるためであるとの一応の推定が可能である。

【0029】上記理由により、本発明のレジストインクは、その粒子径が物理的粉碎方法により制約を受ける希釈剤難溶性の微粉状エポキシ化合物を用いた場合よりはるかに微細なレベルでの相分離状態にあることから、プリキュア後のポストバーク工程において鎖延長したエポキシ樹脂の A. の熱硬化によるソルダーレジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めっき性及び耐電蝕性等の向上の目的が粒子径の制約を受けることなく十分に達成され、かつ鎖延長したエポキシ樹脂 A. 自体があらかじめ架橋構造を一部有していることと併せて特に耐金めっき性及びはんだ耐熱性においてその効果が顕著である。

【0030】レジストインク中における鎖延長したエポキシ樹脂 A. の配合量は、上記作用をより効果的に生起させるために、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したインク成分全量に対して 0.1～50 重量%であることが望ましく、特に 0.1～30 重量%の範囲において最適な効果を得られる。鎖延長したエポキシ樹脂の配合量がインク成分全量に対して 0.1 重量%未満であると、熱硬化するエポキシ化合物の量が少なくなつて、ソルダーレジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めっき性及び耐電蝕性等の向上を達成することができにくく、また鎖延長したエポキシ樹脂の配合量がインク成分全量に対して 50 重量%を超えると、紫外線硬化性樹脂の量が少なくなつてソルダーレジストインクの良好な現像性及び解像性を得ることができにくくなる。

【0031】なお、上記効果を保持し得る範囲（エポキシ樹脂の全量に対して 50 重量%以下）で、その他のエポキシ化合物を鎖延長したエポキシ樹脂 A. と共に使用することは可能である。このようなエポキシ化合物として、例えば、溶剤難溶性エポキシ化合物、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物が挙げられ、例えばトリグリシジルイソシアヌレート、YX 4000（油化シェルエポキシ社製）、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェ

ノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学社製「EHP E-3150」）等、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが挙げられる。

【0032】< B. 紫外線硬化性樹脂について>本発明に使用する紫外線硬化性樹脂成分は、(a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体40～100モル%と(b) これと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0～60モル%とからなる重合体に、該重合体の1エポキシ当量当たり0.7～1.2化学当量のカルボキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られるものである。

【0033】(a) 成分のエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体は、上記重合体にエポキシ基を導入すると共に、これにカルボキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体を付加することで重合体にエチレン性不飽和二重結合による光硬化性を付与することを目的として配合される。したがって、紫外線硬化性樹脂の光硬化性は重合体の重合単位であるエチレン性不飽和単量体全量中でのエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の含有率に直接支配されることになる。上記重合体の重合単位におけるエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体は、エチレン性不飽和単量体全量に対して40～100モル%の範囲であることが必要である。これが40モル%より少ない場合は光硬化性が不十分であり、露光工程及び現像工程において感度不足及び解像性不良を生じ、また最終的に形成されるソルダーレジストにおいてははんだ耐熱性等の物性が不十分となる。

【0034】上記(a)成分としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体や(メタ)アクリル酸の脂環エポキシ誘導体等を挙げることができる。その中でも、その最も汎用されている点からグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0035】また、(a)成分の配合量の特に好ましい範囲は60～100モル%であり、この範囲では特に優れたはんだ耐熱性及び耐電蝕性を示す。(b)成分は上記(a)成分と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であればよく、光硬化性の調整及び硬化膜物性の調整のために必要に応じて併用され、その配合量は0～60モル%である。この成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-

デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐或は脂環族（但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい）の(メタ)アクリル酸エステル、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレート、及び同様なプロピレングリコール系(メタ)アクリレート、ブチレングリコール系モノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等、及びベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系の(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、及びビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエーテル等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。それらの中でも、直鎖又は分岐の脂肪族、或いは脂環族（但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい）の(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレートが、紫外線硬化性樹脂の被膜の硬度及び油性の調節並びに最終的に形成されるレジストの硬度の調節が容易である等の点で特に好適である。

【0036】上記重合体は、公知の重合方法、例えば溶液重合やエマルジョン重合等により得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、例えば、上記(a)成分と必要に応じて(b)成分とからなるエチレン性不飽和単量体混合物を、適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して、窒素気流下に加熱攪拌する方法や有機溶剤及びエチレン性不飽和単量体等を還流条件下で重合させる方法等により重合させる。

【0037】上記有機溶剤として、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができ

る。

【0038】上記重合のための重合開始剤としては、例えば、ハイドロパーオキサイド類のジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、及びジアルキルパーオキサイド類のジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) -ヘキサン、1, 3-ビス- (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) -ベンゼン、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) -ヘキシン-3、及びジアシルパーオキサイド類のイソブチルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、及びケトンパーオキサイド類のメチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、及びアルキルパーエステル類のtert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサエート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、及びパーオキシジカーボネート類のジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、及びアゾ化合物類としてアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノバレロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキセン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス {2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) -プロピオンアミド} 等が挙げられる。また、上記重合開始剤としてレドックス系の開始剤を使用してもよい。

【0039】上記重合体の分子量は、これを用いて得られる紫外線硬化性樹脂の所要分子量に対応した範囲にあることが求められる。なお、上記分子量の調節のために公知の連鎖移動剤等を用いて重合を行ってもよい。上記重合体に付加されるカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体の配合量は、該重合体の1エポキシ当量に対して0.7~1.2化学当量であることが必要である。上記配合量が0.7化学当量に満たないと紫外線硬化性樹脂中にエポキシ基が多く残り過ぎて、プリキュア時の硬化により露光後の現像性の低下が生じ易く、またこれが1.2化学当量を越えると未反応のカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体の残存が問題となる。カルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸及び桂皮酸等が挙げられこれらの内で少なく

とも1種を選択して用いることができるが、特に(メタ)アクリル酸により導入されたエチレン性不飽和基の光反応性に優れているので、不飽和モノカルボン酸としては(メタ)アクリル酸を用いるのが好ましい。

【0040】また、飽和又は不飽和多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-エチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-エチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-プロピルテトラヒドロ無水フタル酸、4-プロピルテトラヒドロ無水フタル酸、3-ブチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-ブチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-プロピルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-プロピルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-ブチルヘキサヒドロ無水フタル酸及び4-ブチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物が挙げられる。

【0041】上記酸無水物は、紫外線硬化性樹脂に酸価を与え、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、メタケイ酸ソーダ等の無機の塩基性物質あるいはアルキルアミン、アルカノールアミン等の有機の塩基性物質の水溶液、親水性溶媒溶液若しくはこれらの混合溶媒溶液等、すなわちアルカリ溶液或いは希アルカリ溶液による再分散、再溶解性をもたせることを主たる目的として配合される。その配合量は、該紫外線硬化性樹脂の酸価が25~150の範囲になるように選択することが好ましい。酸価が25より少ないと現像性不良となり、またこれが150より大きいと、熱硬化後のレジスト中の残存カルボキシル基に起因して電気特性、耐電蝕性及び耐水性等の低下の問題を生じ、これらはソルダーレジストとして無視し得ない欠点となる。なお、特に酸価が40~100である場合に最適な効果が得られる。

【0042】上記のカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物の付加反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、(メタ)アクリル酸の付加反応は、上記重合体の溶剤溶液に、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の熱重合禁止剤、及びベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン類、及びトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、或はさらにトリフェニルスチビン等の触媒



を使用し、常法により、好ましくは60～150℃、特に好ましくは80～120℃の反応温度で反応させればよい。飽和又は不飽和多塩基酸無水物の付加反応も、上記と同様の方法で行うことができる。

【0043】上記紫外線硬化性樹脂の重量平均分子量は3000～100000であることが望ましい。すなわち、本発明の目的の一つである高感度かつ高解像性を達成するためには紫外線硬化性樹脂の希アルカリ溶液に対する溶解性が露光によりシャープに変化することが必要であるが、上記紫外線硬化性樹脂において、平均分子量が100000より大きいものを用いた場合、レジストインクは極めて低い露光量においても希アルカリ溶液に対する溶解性が低下する反面、未露光の状態でもアルカリ水溶液に対する溶解性の余裕がなく、露光時には貼付されたネガマスクの境界部分における僅かな光の漏れによる硬化によっても現像時の除去性が低下する。したがって、この場合は、露光による溶解性変化のシャープさに欠け、見かけ上は感度が高いにもかかわらず解像性は不十分なものとなり易い。一方、重量平均分子量が3000より小さい場合は感度が不足し易い。前述のグリシジル（メタ）アクリレートの配合量との組み合わせで例えば、紫外線硬化性樹脂の重量平均分子量が5000～30000であり、かつグリシジル（メタ）アクリレートがエチレン性不飽和単量体全量に対して60～100モル%の範囲にある場合に、高感度と高解像性を併せ持った最適な効果が得られる。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記鎖延長したエポキシ樹脂Aと紫外線硬化性樹脂Bとを公知の方法で混合することによって調製される。この場合、鎖延長したエポキシ樹脂Aが10～90重量%、紫外線硬化性樹脂Bが10～90重量%の配合割合で調製することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、熱による後硬化処理を加えないことにより、エッチングレジストインクとしても使用することができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、カラーフィルター保護皮膜の形成用として、また、例えばアゾレーキ系、不溶性アゾ系またはフタロシアニン系等の有機顔料、並びにミロリブルー、酸化鉄、コバルト系統の無機顔料及び油溶性染料、塩基性染料、分散染料等の適当な顔料または染料を着色剤として選択することにより、カラーフィルター画素子形成用組成物として用いることができる。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ホログラム製造、光三次元造形用及びマイクロモータのフラットコイル等の製造用、或いはマイクロマシン部材若しくはマイクロマシン製造等のための感光性樹脂組成物としても使用することができる。

【0045】また本発明に使用する紫外線硬化性樹脂Bは、各々単独で或いは併せて用いることができるが、レジストインクとして使用する場合は、その合計配合量は、インクの良い感度及び作業特性並びに最終的に形

成されるレジストの良好な物性を確保するために、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したレジストインク成分全量に対し10～80重量%であることが望ましい。紫外線硬化性樹脂の配合量がレジストインク成分全量に対して10重量%未満であれば、紫外線硬化性樹脂の量が少な過ぎて溶剤レジストインクの良好な現像性や解像性を得ることができにくくなり、また紫外線硬化性樹脂の配合量が80重量%を超えると、熱硬化するエポキシ化合物の量が少なくなつて、溶剤レジストの被膜強度、硬度、耐薬品性、耐金めつき性及び耐電蝕性等の向上を達成することができにくくなる。

【0046】<C. 光重合開始剤について>上記紫外線硬化性樹脂Bの反応を開始させる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、及びアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、及び2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、及び2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロボキシチオキサントン等のチオキサントン類、及びアセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、及びベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ-*tert*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類又はキサントン類、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1, 4, 4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、及び2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらは安息香酸系又は*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。これらの光重合開始剤は各々単独で又は適宜互いに組み合わせで配合される。

【0047】なお、例えばイミダゾリル2量体とアミノフェニル基を持つ環状ケトン、多環キノンと3級アミン又はメロシアンとトリアジン誘導体の組み合わせ、カチオン染料のボレート錯体等の光開始剤、増感剤等を適宜選択し、本発明のレジストインクを可視光又は近赤外

線硬化性のものとすることができるが、紫外線硬化性を有する限りにおいてこれらを用いたものも含まれる。上記光開始剤等は可視光、近赤外線を用いるレーザ露光法等に特に有用である。

【0048】レジストインク中における光重合開始剤の配合量は、光硬化性と得られるレジストの物性の良好なバランスを得るために、同時に配合される希釈剤中の有機溶剤を除外したインク成分全量に対して0.1～30重量%であることが望ましい。光重合開始剤の配合量が0.1重量%未満であると、紫外線硬化性樹脂の重合を十分におこなえず、耐薬品性や耐熱性の低下をまねき、また光重合開始剤の配合量が30重量%を超えると、反応に寄与しない不要な光重合開始剤が多くなって無駄になる。

【0049】＜D. 希釈剤について＞希釈剤としては、光重合性単量体又は有機溶剤を単独で又は併せて使用することができる。上記光重合性単量体として、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、等の水溶性または親水性単量体、及びジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、シクロペンタニル（モノ又はジ）（メタ）アクリレート、シクロペンテニル（モノ又はジ）（メタ）アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステル等の非水溶性単量体、及びポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート単量体等が挙げられる。上記水溶性、親水性単量体及び非水溶性単量体等の単量体は各々単独で或いは適宜互いに組み合わせて使用

することができる。

【0050】また、上記有機溶剤としては、例えばエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級或いは多価のアルコール類、及びメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ（丸善石油社製）、ソルベッソシリーズ（エクソン・ケミカル社製）等の石油系芳香族系混合溶剤及びセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、及びカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、及びプロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、及びジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。

【0051】上記親水性単量体及び非水溶性単量体等の光重合性単量体は、重合体成分等を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を与える。また、上記有機溶剤は、重合体成分等を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に乾燥により造膜させる。上記希釈剤として光重合性単量体等の光重合性を有する成分はレジストインクに必ずしも配合する必要はないが、配合する場合におけるその合計量は、希釈剤として同様に配合されている有機溶剤を除外したインク成分全量に対して50重量%以下であることが望ましい。これを50重量%を越えて配合した場合は乾燥塗膜の表面粘着性が強くなり過ぎ、パターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接当てがって露光するときにネガマスクの汚損等の問題を生じ易い。

【0052】一方、上記光重合性単量体と同様に希釈剤として用いられる有機溶剤は単独で或いは2種以上の混合物で配合され、この成分は、プリキュア時に速やかに揮散し、乾燥塗膜に残存しないように選択する必要がある。レジストインク中における有機溶剤の配合量は、インク成分全量に対して5%以上配合することが望ましく、これより少ない場合はインクの塗布が困難となり易い。なお、その好適な配合量は塗布方法により異なるので、該塗布方法に応じて適宜調節する必要がある。

【0053】本発明のフォトリソレジストインクには、上記各成分の他に、例えばカプロラクタム、オキシム、マロン酸エステル等でブロックされたトリレンジイソシアネート、モルホリンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート系のブロックドイソシアネート、及びn-ブチル化メラ

ミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン尿素共縮合樹脂、ベンゾグアナミン系共縮合樹脂等のアミノ樹脂等の熱硬化成分、及び紫外線硬化性エポキシアクリレート、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加したもの、或はこれらにさらに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を付加したもの、無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体にヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート又はエポキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られる紫外線硬化性重合体及びブスチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体、或いはこれらにさらにエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位の一つとしたビニル共重合体に、（メタ）アクリル酸を付加した紫外線硬化性重合体、及びブスチレンーマレイン酸樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を加えることができる。

【0054】また、上記レジストインクには、必要に応じて、例えばイミダゾール誘導体、ポリアミン類、グアナミン類、3級アミン類、4級アンモニウム塩類、ポリフェノール類、多塩基酸無水物等のエポキシ樹脂硬化剤及び硬化促進剤類、及び硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー、炭酸カルシウム等の充填剤及び着色剤、及びシリコンやアクリレート共重合体、フッ素系界面活性剤等のレベリング剤、及びシランカップリング剤等の密着性付与剤、アエロジル等のチクソトロピー剤、及びハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、*tert*-ブチルカタコール、フェノチアジン等の重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤等の各種添加剤及び分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等をさらに加えても良い。

【0055】本発明のレジストインクは、例えば、各配合成分及び添加剤等を三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いる公知の混練方法によって調製される。その場合に、上記A～Dの成分の内の一部、例えばD成分の一部及びA成分を予め混合して分散させておき、これとは別にB、C及びD成分の一部を予め混合して分散させておき、使用時に本発明のレジストインクの配合組成になるように混合調製する方法を採っても良い。

【0056】上記のようにして得られた希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクを用いて常法によりプリント配線板製造用基板上に所定のソルダーレジストパターンを形成することによりプリント配線板

を製造することができる。その製造方法は、例えば既述のように、

（1） 予め表面に導体パターン5が形成されたプリント配線板製造用基板1にフォトソルダーレジストインクを浸漬法、スプレー法、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷などの方法で塗布し、当該基板の表面にフォトソルダーレジストインク層2を形成する塗布工程；（図7（a）参照）

（2） 塗布工程で形成されたフォトソルダーレジストインク層2を加熱してプリキュアすることにより、プリント配線板製造用基板1の表面に乾燥塗膜3を形成するプリキュア工程；（図7（b）参照）

（3） プリキュア工程でプリント配線板製造用基板2の表面に形成された乾燥塗膜3の表面にポリエチレンテレフタレート（PET）等で形成されるマスク4を真空密着などの方法で密着させると共にマスク4側から乾燥塗膜3に紫外線を照射して、乾燥塗膜3をマスク4のパターンに対応させて選択的に露光する露光工程；（図7（c）参照）

（4） マスク4を乾燥塗膜3から剥離して除去した後、露光工程後の乾燥塗膜3において、選択的に未露光となっている部分8をアルカリ溶液を用いて除去し、露光硬化された乾燥塗膜3のパターンを形成する現像工程（図7（d）参照）及び

（5） 現像工程で形成されたプリント配線板製造用基板1の表面の乾燥塗膜3のパターンを硬化させてソルダーレジスト6を形成するポストバーク工程（図7（e）参照）から構成される。

【0057】上記（1）の塗布工程において、フォトソルダーレジストインクの塗布量は、 $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$ と設定することができる。また上記（2）のプリキュア工程において、加熱温度は $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 、加熱時間は $5 \sim 90$ 分と設定することができる。また上記（3）の露光工程において、露光量の好適範囲はレジストインクの表面において $10 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ である。 $10 \text{ mJ/cm}^2$ より低い場合、光硬化反応の不足によりレジストパターンの形成が不十分になりやすい。また $1000 \text{ mJ/cm}^2$ を超えても、それ以上有効な光硬化反応を得にくい場合が多い。即ち微細パターンの部分においては不必要な硬化が起こり解像不良を生じ易くなり、またガラスエポキシ基材からなる両面プリント配線板の製造等においては、所謂裏露光の問題が生じ易くなる。尚、本発明のインクは、厚膜レジストを形成する場合にも良好な性質を示すが、その中でも特にレジスト膜厚が $200 \mu\text{m}$ を超えるような著しく膜厚の厚いレジストを形成するときは、硬化深度を確保するため、露光量が $1000 \text{ mJ/cm}^2$ を超える方がよい場合がある。そのようなときは、レジスト膜厚に応じた露光量を選ぶことが好ましい。

【0058】さらに上記（4）の現像工程において、使

用可能なアルカリ溶液は、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などを例示することができ、これらの濃度は0.1～5重量%に設定することができる。また上記(5)のポストバーク工程において、加熱温度は120～180℃、加熱時間は10～100分と設定することができる。

【0059】尚、図7及び上記(1)乃至(5)では片面プリント配線板の場合について述べたが、上記(1)乃至(5)の工程をプリント配線板製造用基板1の両方の表面で同時に進行(上記(3)の露光工程では両面同時露光機を用いる)させることによって、両面プリント配線板の製造もおこなうことができる。また例えば厚膜レジストを形成するときには、上記(1)の塗布工程と

#### 測定条件

GPC測定装置：昭和電工社製SHODEX SYSTEM 11  
 カラム：SHODEX KF-800P、KF-005、KF-003及びKF-001の4本直列  
 移動層：THF  
 流量：1ml/分  
 カラム温度：45℃  
 検出器：RI  
 換算：ポリスチレン

【実施例1】還流冷却器、温度計、及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、「エピクロンN-680」(商品名、大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 エポキシ当量214/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 3200) 300部をカルビトールアセテート100部に加熱溶解したものに、攪拌下に2, 4-トリレンジイソシアネート8部、ジブチルスズジラウレート0.04部加え、常法により70～80℃で5時間反応させた。この反応液に「スワゾール1500」(商品名、丸善石油化学社製の芳香族系溶剤)を10部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル22部を加え、攪拌後に冷却し、エポキシ樹脂70%溶液(70%エポキシ樹脂(A-1)溶液)を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2270cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基による吸収が消失しており2, 4-トリレンジイソシアネートが定量的に反応したことを確認した。

【0062】上記溶液の溶媒を除去して、生成物(エポキシ樹脂(A-1))を得た。エポキシ樹脂(A-1)のGPCチャートを図1に、エポキシ樹脂(A-1)の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。エポキシ樹脂(A-1)のGPCピーク1の重量平均分子量は16000であった。なお、GPCの測定は以下の全ての合成例とも上記の条件で行ない、生成物の赤外線吸収スペクトルの測定はKBr法にて行った。

【0063】【実施例2】エポキシ化合物、エピクロンN-680の代わりに「エピクロンN-865」(商品

上記(2)のプリキュア(乾燥)工程を数回繰り返すことにより、所定の膜厚の乾燥塗膜3を形成してから上記(3)乃至(5)の工程をおこなうようにする。

#### 【0060】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPCにより測定されたものである。

【0061】各試料を固型分について10mg/mlとなる様にTHF溶液を調製し、各々インジェクション量100μlにて測定した。

名、大日本インキ化学工業社製のビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 7500) 300部を、また2, 4-トリレンジイソシアネートの代わりにイソホロンジイソシアネート10部を用い、さらにスワゾール1500の量を11部にした以外は、合成例1と同様の方法により、エポキシ樹脂70%溶液(70%エポキシ樹脂(A-2)溶液)を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2260cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基による吸収が消失しておりイソホロンジイソシアネートが定量的に反応したことを確認した。

【0064】上記溶液の溶媒を除去して、生成物(エポキシ樹脂(A-2))を得た。エポキシ樹脂(A-2)のGPCチャートを図3に、エポキシ樹脂(A-2)の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。エポキシ樹脂(A-2)のGPCピーク1の重量平均分子量は26000であった。

【実施例3】エポキシ化合物、エピクロンN-680の代わりに「エピクロンN-770」(商品名、大日本インキ化学工業社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂/GPCのピークの中で、最も分子量の大きく、かつ面積が最大であるピークの重量平均分子量 10000) 300部を用いた以外は、合成例1と同様の方法により、エポキシ樹脂70%溶液(70%エポキシ樹脂(A-3)溶液)を得た。この溶液の赤外吸収スペクトルは2270cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基による吸収が消失しており2, 4-トリレンジイソシアネートが定量的

に反応したことを確認した。

【0065】上記溶液の溶媒を除去して、生成物（エポキシ樹脂（A-3））を得た。エポキシ樹脂（A-3）のGPCチャートを図5に、エポキシ樹脂（A-3）の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。エポキシ樹脂（A-3）のGPCピーク1の重量平均分子量は27000であった。

〔合成例1〕還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、tert-ブチルメタクリレート20部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.3部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0066】上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105℃で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3時間反応させ、重量平均分子量22000の50%紫外線硬化性樹脂溶液（B-1）を得た。

【0067】〔参考例1〕「エピクロンN-680」

（商品名、大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラックエ型ポキシ樹脂、エポキシ当量 214）214

部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却し、65%エポキシアクリレート溶液を得た。

〔実施例4〕上記実施例1の70%エポキシ樹脂（A-1）溶液12部と、上記合成例1の50%紫外線硬化性樹脂溶液（B-1）50部とを攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

〔実施例5〕上記実施例2の70%エポキシ樹脂（A-2）溶液12部と、上記合成例1の50%紫外線硬化性樹脂溶液（B-1）50部とを攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

〔実施例6〕上記実施例3の70%エポキシ樹脂（A-3）溶液12部と、上記合成例1の50%紫外線硬化性樹脂溶液（B-1）50部とを攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0068】〔実施例7乃至10及び比較例1乃至3〕表1に示す各配合組成（単位は重量部）の配合成分を三本ロールで混練し、実施例及び比較例の希アルカリ溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクを得た。

【0069】

【表1】

配合成分	実 施 例				比 較 例		
	7	8	9	10	1	2	3
70%エポキシ樹脂（A-1）溶液	12			9			
70%エポキシ樹脂（A-2）溶液		12					
70%エポキシ樹脂（A-3）溶液			12				
エピクロンN-680				2	10		
YX 4000 (注1)						9	
TEPIC-S (注2)							6
50%紫外線硬化性樹脂溶液（B-1）	50	50	50	50	50	50	50
65%エポキシアクリレート溶液	3				3		3
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	7	7	7	7	7	4	7
イルガキュア 907 (注3)	4	4	4	4	4	4	4
カヤキュア-DETX-S (注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
モダフロー (注5)	1	1	1	1	1	1	1
シリカ（平均粒径 1μm）	10	10	7	7	10	10	7
硫酸バリウム	17	20	20	20	17	17	20
メラミン	1	1	1	1	1	1	1
フタロシアニン・グリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カルビトールアセテート				1	3	3	3

【0070】（注1）「YX 4000」（商品名）はエポキシ当量195の油化シェルエポキシ社製エポキシ化合物である。

（注2）「TEPIC-S」（商品名）はエポキシ当量100の日産化学工業社製エポキシ樹脂である。

（注3）「イルガキュア907」（商品名）はチバガイギー社製光重合開始剤である。

（注4）「カヤキュア-DETX-S」（商品名）は日本化薬社製光重合開始剤である。

（注5）「モダフロー」（商品名）はモンサント社製レベリング剤である。

【0071】各レジストインク及びそれにより最終的にソルダーレジストの形成されたプリント配線板の各性能を下記の試験方法で評価し、それらの試験結果を表2に示した。

〔レジストインクの性能評価〕

ー表面粘着性ー

レジストインクを厚み35μmの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために80℃で乾燥時間10、20及び30分の各乾燥条件でプリキュアを行い、膜厚20μmの乾燥塗膜を有する3種類の試験片を各イ

ンクについて作成した。その後、ORCHMW201GX（オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にてパターンを描いたマスクを乾燥塗膜面に直接当てがうと共に減圧密着させ、 $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。

【0072】評価方法は次の通りである。

×：マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクパターンが毀損した。

△：マスクを取り外した後、乾燥塗膜上にマスクの貼付痕が認められた。

○：マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。

－プリキュア許容幅（プリキュア時間許容幅）－  
レジストインクを厚み $35\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために $80^\circ\text{C}$ で乾燥時間10、20、30、40、50、60、70及び80分の各乾燥条件でプリキュアを行い、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥塗膜を有する8種類の試験片を各インクについて作成した。その後、パターンを描いたマスクを乾燥塗膜面に直接当てがって密着させ、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像性及び露光硬化された乾燥塗膜のパターンの形成状態を観察した。

【0073】評価方法は次の通りである。

×：未露光部も現像による除去が困難であり、パターン形成が不可能であった。

△：未露光部の現像に長時間を要し、また微細なパターン部分についてはパターン形成が不可能であった。

○：未露光部の現像は容易で、シャープなパターンを得ることができた。

－残存ステップ段－

レジストインクを厚み $35\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために $80^\circ\text{C}$ で乾燥時間20分の乾燥条件でプリキュアを行ない、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥塗膜を有する試験片を各インクについて作成した。その後、ORCHMW201GX（オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にて、ステップタブレットPHOTEC21段（日立化成工業社製の露光テスト用マスク）を乾燥塗膜に直接当てがうと共に減圧密着させ、各々50及び $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像後の残存ステップ段数を求め、露光感度の目安とした。

【0074】〔プリント配線板の性能評価〕次に、各レジストインクにより製造されるプリント配線板の性能を確認するため、順次下記（1）から（5）の工程を経ることによりテストピースを作成した。

（1）＜塗布工程＞ 液状フォトソルダーレジストインクを厚み $35\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板に予めエッチングして導体パターン5を形成しておいたプリント配線板製造用基板1の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板1の表面（上面）にレジストインク層2を形成させた。

（2）＜プリキュア工程＞ 塗布工程の後、基板1の表面のレジストインク層2中の溶剤を揮発させるために $80^\circ\text{C}$ でプリキュアを20分行ない、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥塗膜3を得た。

（3）＜露光工程＞ その後、パターンを描いたマスク4を乾燥塗膜3の表面に直接当てがうとともに各レジストインクにおいていずれも $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、基板1の表面の乾燥塗膜3の選択的露光を行った。

（4）＜現像工程＞ 露光工程後の乾燥塗膜3において、選択的に未露光となっている部分を、濃度1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより除去し、基板1の表面に露光硬化された乾燥塗膜3のパターンを形成させた。

（5）＜ポストバーク工程＞ 現像工程で得られた、露光硬化された乾燥塗膜3のパターンが形成されているプリント配線板製造用基板1を $150^\circ\text{C}$ で30分間加熱し、乾燥塗膜3の硬化を行ってソルダーレジスト6を形成して、テストピースを得た。

【0075】上記工程で得られたテストピースについて以下の評価を行った。

－解像性－

線幅及び線間が共に $40\text{ }\mu\text{m}$ の同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるソルダーレジスト6のパターンの形成状態を観察した。評価方法は次の通りである。

×：パターンが形成されなかった。

△：パターンは一応形成されるものの、その一部が欠落していた。

○：シャープなパターンを得ることができた。

－はんだ耐熱性－

フラックスとしてLONCO 3355-11（ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス）を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを $260^\circ\text{C}$ の熔融のはんだ浴に10秒間浸漬し（浸漬の回数は1回と5回）、水洗した後、表面白化の程度を観察した。また、クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験をJIS D 0202に準拠して行い、密着状態の変化を観察した。

【0076】表面白化の評価方法は次の通りである。

×：著しく白化した。

△：僅かに白化が認められた。

○：異常を生じなかった。

密着性の評価方法は次の通りである。

×：クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた。

△：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた。

○：クロスカット部分の剥離を生じなかった。

－その他の試験項目－

鉛筆硬度をJIS K 5400に準拠して測定し、その他は常法により評価した。

【0077】

【表2】

試験項目			実施例				比較例		
			7	8	9	10	1	2	3
プリキニ特性 乾燥温度100℃	乾燥時間	10分	○	○	○	○	△	○	△
		20分	○	○	○	○	○	○	△
		30分	○	○	○	○	○	○	△
	プリキニ時間評価	乾燥時間：10分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：20分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：30分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：40分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：50分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：60分	○	○	○	○	○	○	○
		乾燥時間：70分	○	○	○	○	△	○	△
		乾燥時間：80分	○	○	○	△	△	△	△
残存ステップ数	露光量：50mJ/cm <sup>2</sup>		6	6	6	6	5	5	5
	露光量：150mJ/cm <sup>2</sup>		9	9	9	9	8	8	8
テスト ピ ス の 特 性	解像性		○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	6H	5H	5H
	表面光沢		○	○	○	○	○	○	○
	ソルダーレジストと基板の密着性		○	○	○	○	○	○	○
	はんだ1回	白化	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	○	○
	はんだ5回	白化	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	△	×	△
	耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○
	耐酸碱性		○	○	○	○	○	○	○
	耐金めっき性		○	○	○	○	△	△	△
	耐電蝕性		○	○	○	○	○	○	○

【0078】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に記載の発明は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物にてノボラック型エポキシ樹脂を鎖延長しているので、フォトソルダーレジストインク中のカルボキシル基を有する紫外線硬化性樹脂成分と、微細なレベルで非相溶性を呈し、フォトソルダーレジストインクのプリキュア条件下においては紫外線硬化性樹脂成分と反応するのが困難な程度に、紫外線硬化性樹脂成分と明確な相分離状態にすることができ、プリキュア許容幅が広く長期保存が可能であり、プリキュア後の塗膜の指触乾燥性が良好で、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを得ることができるものである。

【0079】また本発明の請求項2に記載の発明は、ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂またはビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂であるので、鎖延長したエポキシ樹脂におけるエポキシ化合物がノボラック型エポキシ樹脂であるので、鎖延長したエポキシ樹脂をエポキシ当量を低くかつ大きな分子量で得ることができ、ポストベーク時に十分に硬化することができるものである。

【0080】また本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の鎖延長したエポキシ樹脂と、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体40～100モル%とこれと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体

0～60モル%とからなる重合体に、該重合体の1エポキシ当量当たり0.7～1.2化学当量のカルボキシル基を1個のみ有するエチレン性不飽和単量体、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂を含んでいるので、プリキュア後の指触乾燥性良好で、プリキュア許容幅が広い、プリキュア後のプリント配線板製造用基板の長期保存が可能であり、また優れた解像性及び感度を有するフォトソルダーレジストインクを調製することができるものである。

【0081】また本発明の請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物に、光重合開始剤及び、希釈剤を配合しているので、プリキュア後の指触乾燥性良好で、プリキュア許容幅が広い、プリキュア後のプリント配線板製造用基板の長期保存が可能であり、また優れた解像性及び感度を有するものである。さらに基板との密着性に優れると共に、優れた耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を有するソルダーレジストを形成することができるものである。

【0082】また本発明の請求項5に記載の発明は、上記紫外線硬化性樹脂におけるエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、グリシジル（メタ）アクリレートを含んでいるので、最も汎用されているグリシジル（メタ）アクリレートを用いることによって、紫外線硬化性樹脂を安価で作り易いものとするすることができるものである。

【0083】また本発明の請求項6に記載の発明は、請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクを硬化させてプリント配線板製造用基板の表面にソルダーレジストを形成したので、ソルダーレジストと基板の密着性を高くすることができると共に、ソルダーレジストの耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びにはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を高くすることができるものである。

【0084】また本発明の請求項7に記載の発明は、請求項4又は5に記載のフォトソルダーレジストインクをプリント配線板製造用基板の表面に塗布し、このフォトソルダーレジストインクをプリキュアで乾燥させた後、所望のパターンに露光して現像し、その後フォトソルダーレジストインクを硬化させてソルダーレジストを形成したので、プリキュア後の指触乾燥性良好で、プリキュア許容幅を広くすることができ、プリキュア後のプリント配線板製造用基板の長期保存が可能となるものである。またソルダーレジストと基板の密着性を高くすることができると共に、ソルダーレジストの耐薬品性、耐電蝕性及び電気特性並びにはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を高くすることができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で生成したエポキシ樹脂（A-1）の

GPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム（単位：分）を表す。

【図2】合成例1で生成したエポキシ樹脂（A-1）の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図3】合成例2で生成したエポキシ樹脂（A-2）のGPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム（単位：分）を表す。

【図4】合成例2で生成したエポキシ樹脂（A-2）の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図5】合成例3で生成したエポキシ樹脂（A-3）のGPCチャートである。なお、矢印で示したピークがピーク1であり、下部の目盛りはリテンションタイム（単位：分）を表す。

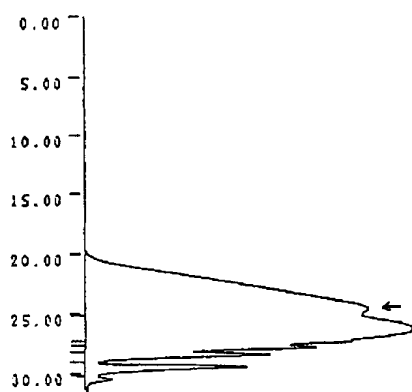
【図6】合成例3で生成したエポキシ樹脂（A-3）の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

【図7】（a）乃至（e）は本発明のプリント配線板の製造方法を示す工程図である。

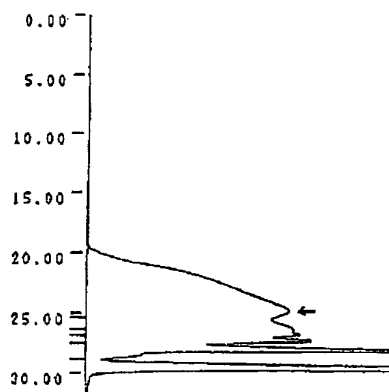
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 6 ソルダーレジスト

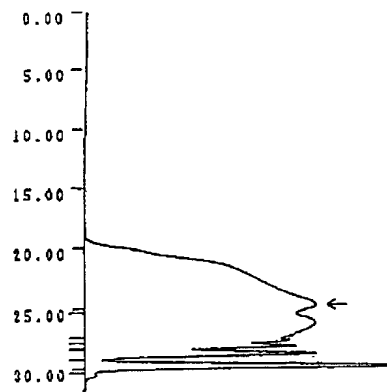
【図1】



【図3】

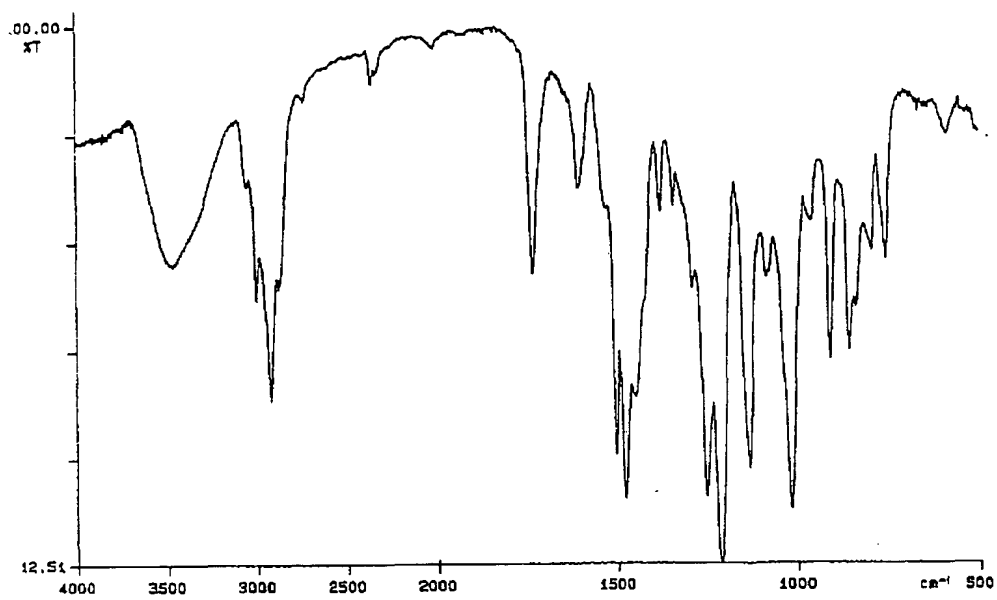


【図5】

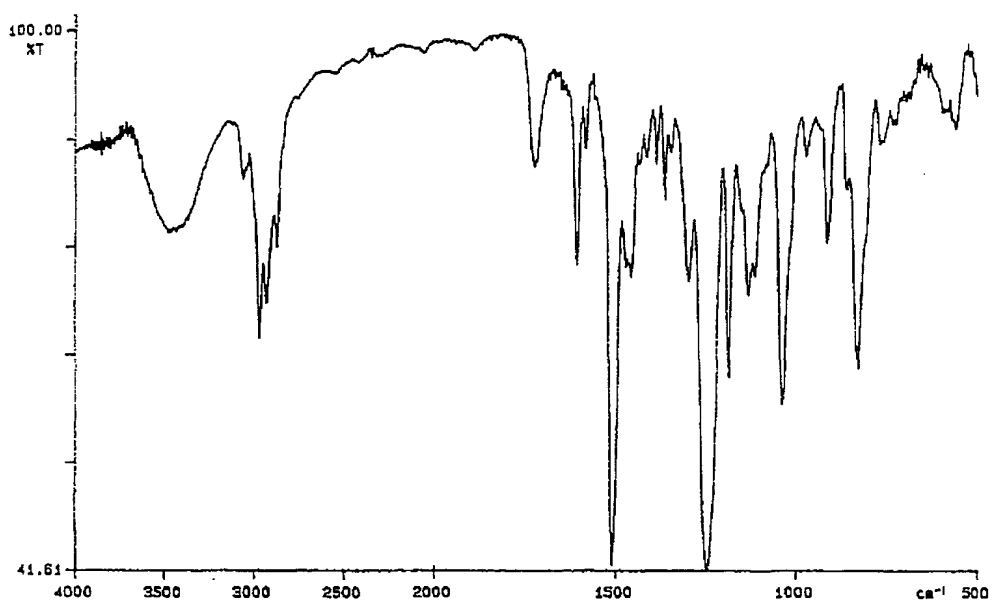




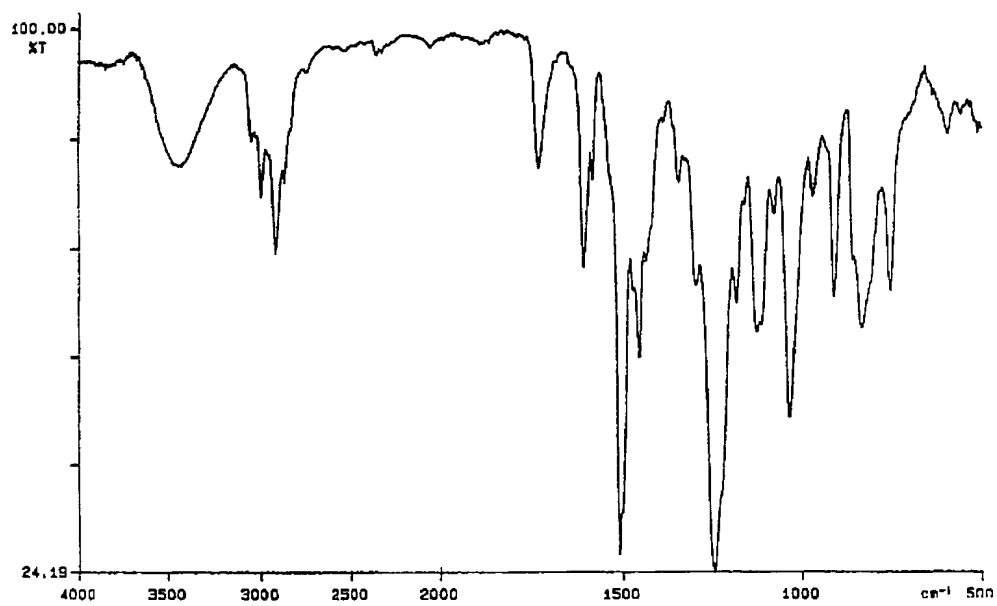
【図 2】



【図 4】



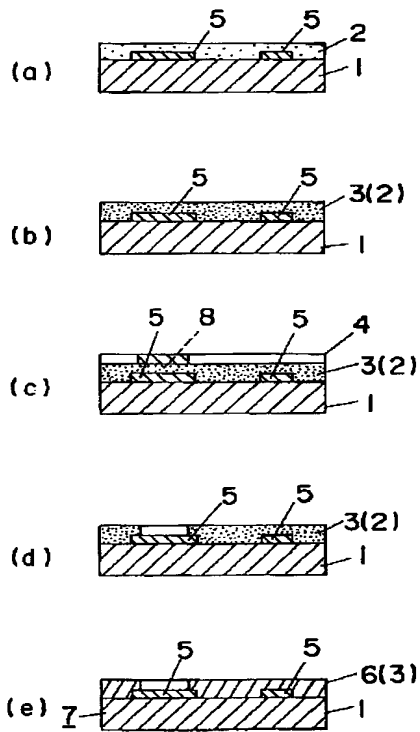
【図 6】



【図 7】

1 基板

6 ソルダーレジスト



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 9 D	11/02	P T W	C 0 9 D	11/02	P T W
	135/00	P F W		135/00	P F W
	163/10	P D Y		163/10	P D Y
H 0 5 K	3/28		H 0 5 K	3/28	C